

В качестве калориметрической реакции для боридов бериллия была использована реакция их взаимодействия с газообразным хлором. Для проведения реакции хлорирования применяли калориметрическую установку [1]. На основании значений теплот реакции хлорирования боридов бериллия, а также значений $\Delta H_{\text{BeCl}_2}^{\circ} = 123,0$ ккал/моль и $\Delta H_{\text{BeCl}_3}^{\circ} = 98,5$ ккал/моль, определенных в данной работе, величины которых совпадают с данными [2, 3], вычислены энтальпии образования кристаллических боридов бериллия:

Соединения	Be_4B	Be_2B	BeB_2	BeB_3	BeB_{12}
ΔH° , ккал/моль	-18,3	-16,7	-15,5	-26,0	-38,6

Погрешность значения $\Delta H_{\text{обр.}} = 0,7$ ккал/моль выражена доверительным интервалом с 95%-ной вероятностью.

Ленинградский государственный институт им. А. А. Жданова

Поступила
30.X.1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Гальченко, Д. А. Гедакян, Б. Т. Тимофеев, Ж. неорган. химии, 13, 307, 1968.
2. H. I. Becher, A. Schaefer, Z. anorgan. und allgem. Chem., 318, 304, 1962.
3. Термические константы веществ, вып. 5, М., 1971.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 7663—73 Деп. от 21 декабря 1973 г.

УДК 532.77+541.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРАЗИНА

А. Л. Цыкало, В. К. Ососков, В. К. Савенков,
В. И. Селеванюк

Выполнен расчет теплот смешения в системе гидразин — вода на основе экспериментальных данных по фазовому равновесию жидкость — пар при низких и атмосферном давлении. В области невысоких давлений оказалось возможным газовую фазу рассматривать как идеальный газ. Вычислены коэффициенты активности в зависимости от температуры и концентрации. Обсужден характер этих зависимостей.

Результаты расчетов теплоты смешения хорошо согласуются с единственной экспериментальной точкой (25°С). В качественном отношении характер концентрационной зависимости теплоты смешения сходен с характером аналогичных зависимостей для систем этиловый спирт — вода, перекись водорода — вода, где также возможно образование водородных связей между молекулами всех типов. Значительное выделение тепла при смешении гидразина и воды указывает на сильное взаимодействие разнородных молекул (энергия взаимодействия близка к энергии химических связей).

Одесский технологический институт холодильной промышленности

Поступила
24.XII.1973

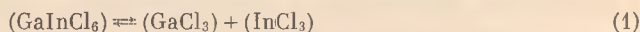
Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 536—74 Деп. от 5 марта 1974 г.

УДК 541.122.4:546,68'131

ОБРАЗОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ СМЕШАННЫХ ДИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

И. Т. Буряя, О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков

На основании тензиметрических исследований с применением кварцевого мембранного нуль-манометра сделан вывод об образовании смешанных димерных молекул GaInCl_6 в парофазной системе GaCl_3 — InCl_3 . Рассчитаны состав ненасыщенного пара, константа равновесия и определены термодинамические характеристики реакции



$$\lg K_p [\text{мм. рт. ст.}] = 16,25 \pm 0,28 - (6130 + 232)/T - 2,013 \lg T;$$

$$\Delta H_{838}^{\circ} = 24,7 \pm 1,1 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{838}^{\circ} = 30,3 \pm 1,3 \text{ э. е.};$$

$$\Delta H_{1000}^{\circ} = 24,1 \pm 1,2 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{1000}^{\circ} = 29,5 \pm 1,4 \text{ э. е.};$$

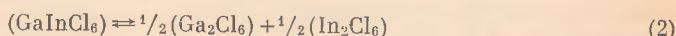
$$\Delta H_{298}^{\circ} = 26,9 \pm 1,4 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{298}^{\circ} = 34,4 \pm 1,8 \text{ э. е.}$$

Определены стандартные термодинамические характеристики молекул GaInCl_6

$$\Delta H_{f, 298}^{\circ} = -220,9 \pm 4,1 \text{ ккал/моль};$$

$$S_{f, 298}^{\circ} = 125,1 \pm 2,8 \text{ э. е.}$$

Показано, что энтропия реакции



близка к нулю ($\Delta S_{1000}^{\circ} = -0,7 \pm 1,9 \text{ э. е.}$), а энтальпия, которая может рассматриваться как мера «комплексного» характера смешанных димеров, величина небольшая ($\Delta H_{1000}^{\circ} = 0,7 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$).

Оценена возможность существования смешанных димерных молекул в системах $\text{MeCl}_3 - \text{Me}'\text{Cl}_3$ ($\text{Me}, \text{Me}' = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}$). Сделан вывод о вероятном значительном влиянии молекул $\text{MeMe}'\text{Cl}_6$ на свойства этих систем.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова
Минск

Поступила
23.XI.1973

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 509—74 Деп. от 5 марта 1974 г.

УДК 532.7

ТЕОРИЯ ТЕРМО-ДИФфуЗИОФЕРЕЗА УМЕРЕННО-КРУПНЫХ НЕЛЕТУЧИХ ЧАСТИЦ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗАХ

Е. Р. Щукин, М. Н. Гайдук, Ю. И. Яламов

Построена теория термо-диффузиофереза умеренно крупных аэрозольных частиц в многокомпонентном газе, состоящем из l компонент. Концентрация первого компонента намного больше остальных.

Гидродинамическим методом [1,2] с учетом теплового (K_{Tsl}), диффузионного (K_{sli}) и изотермического (C_m) скольжений, а также скачка температуры (K_T) на поверхности частицы получены выражения для скорости и силы $F_{т.д.}$ термо-диффузиофереза

$$F_{т.д.} = \frac{-6\pi\eta R}{(1+3C_m\lambda/R)} \left\{ \sum_2^l D_{li} K_{sli} \text{grad } c_i + 2K_{Tsl} v \frac{(K_T\lambda/R + \kappa_e/\kappa_i) \text{grad } T}{(1+2K_T\lambda/R + 2\kappa_e/\kappa_i) T} \right\},$$

где η — динамическая вязкость; R — радиус частицы; D_{li} и K_{sli} — коэффициенты диффузии и диффузионного скольжения бинарной смеси, состоящей из i -го и первого компонентов; κ_e и κ_i — коэффициенты теплопроводности вещества газа и частицы;

$c_i = n_i/n$, $n = \sum_1^l n_i$; λ — средняя длина свободного пробега молекул; n_i — плотность

числа молекул i -го компонента и T — температура газа в месте нахождения частицы. В случае бинарной смеси ($l=2$) наши выражения переходят в полученные ранее [1].

Расчет, проведенный на основании полученных формул, показал, что при каталитическом окислении SO_2 в SO_3 диффузиоферетические силы притягивают частицы к поверхности катализатора, а термоферетические — отталкивают [3].

Калининский государственный университет

Поступила
3.XII.1973